

通过边缘修饰在非磁性石墨烯基单分子结中引入自旋的理论研究^{*}

秦志杰 张惠晴 张广平 任俊峰 王传奎 胡贵超[†] 邱帅[‡]

(山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250358)

(2023 年 2 月 23 日收到; 2023 年 5 月 7 日收到修改稿)

在分子自旋电子学中, 向非磁性的分子器件中注入自旋引起了广泛关注. 在此提出一个新颖的策略, 将磁性引入到与两个扶手椅形石墨烯纳米带电极耦合的单个苯分子器件中, 即将这两个扶手椅形石墨烯纳米带电极的末端切割成锯齿形边缘的三角形石墨烯. 利用第一性原理方法研究了分子结的自旋相关输运性质. 结果表明, 由于锯齿形边缘的三角形石墨烯向扶手椅形石墨烯纳米带电极和苯分子的自旋转移, 导致锯齿形边缘三角形石墨烯的本征磁性减弱. 有趣的是, 虽然锯齿形边缘三角形石墨烯的本征磁性衰减了, 但仍对分子结的自旋输运有显著的贡献. 输运计算表明, 在自旋平行构型下, 可以获得较大的电流自旋极化率. 然而, 在自旋反平行构型下, 电流的自旋极化率发生了反转. 器件隧穿磁电阻的正负可以通过偏压来调控. 这项工作提出了一个在新型分子自旋电子器件中设计和应用石墨烯纳米带的有趣方法.

关键词: 分子自旋电子学, 自旋输运, 单分子结, 锯齿形边缘三角形石墨烯

PACS: 85.75.-d, 72.25.-b, 85.65.+h

DOI: 10.7498/aps.72.20230267

1 引言

在过去几十年里, 为了实现电子器件的微型化, 有机单分子器件受到人们越来越多的关注^[1-5]. 石墨烯由于其独特的能带结构、相对高的载流子迁移率和较小的自旋轨道耦合强度等优点, 成为最具应用前景的碳基纳米结构材料^[6-11]. 因此, 石墨烯凭借其优异的物理特性在分子电子学领域得到了广泛的研究^[12-15]. 在石墨烯电子器件的研究方面, 阐明边缘效应对其电子结构和电子输运特性的影响至关重要^[16]. 边缘效应是指石墨烯的电子性质可以通过控制其边缘结构是锯齿形或扶手椅形来调控, 这也是石墨烯纳米带 (GNRs) 的优势之一^[17]. 由于量子限制和尺寸依赖效应, 通常可以获得具有

不同电子性质的锯齿形石墨烯纳米带 (ZGNRs) 和扶手椅形石墨烯纳米带 (AGNRs)^[18-22]. ZGNRs 一般被认为是磁性半金属材料, 而 AGNRs 被认为是非磁性半导体材料.

由 GNRs 构成的单分子器件的自旋输运特性受到了广泛的关注. 有研究发现, ZGNRs 电极和 n 个并苯分子构成的电子器件实现了完美的自旋过滤^[23]. 另外, 在扭曲的 ZGNRs 电极和苯分子构成的电子器件中的自旋电流会显著的减小^[24]. 然而, 由于 AGNRs 的非磁性, 关于其构成单分子结的自旋输运特性研究很少. 通常来说, 分子自旋电子器件由磁性电极或磁性分子构成. 但是, 考虑如何在非磁性的单分子器件中引入磁性也是极其重要的^[25].

石墨烯的磁性对于相关分子自旋电子器件的设计是非常关键的^[26-30]. 然而, 石墨烯缺乏内禀磁

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 12204281, 11974215, 21933002) 和山东省自然科学基金 (批准号: ZR2022QA068) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: hgc@sdu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: shuaiqiu@sdu.edu.cn

性阻碍了其在自旋器件中的应用^[31]. 虽然在 ZGNRs 的两侧可以观察到自旋极化的局域边缘态, 但其为反铁磁序, 所以在其边缘上并没有净自旋. 为了在石墨烯中打破自旋简并并获得稳定的内禀磁性, 人们提出了许多方法, 如边缘修饰^[32,33]、机械变形^[34]、化学掺杂^[33,35]以及施加外部电场或磁场等^[36]. 随着实验技术的发展, 边缘修饰手段愈加多样化. 锯齿形边缘三角形石墨烯 (ZTGs) 可以从石墨烯中切割得到, 较大的净自旋使其成为自旋电子器件领域的新兴候选材料^[37–39]. 因此, 想要在 AGNRs 做电极的器件中引入磁性, 将部分 AGNRs 切割成锯齿形边缘引入 ZTGs 或许是一个值得探索的方法. 利用同时具有锯齿形和扶手椅形边缘的 GNRs 电极来研究单分子结的自旋输运性质具有重要意义.

本文从理论上研究了由苯分子和两个扶手椅形石墨烯电极构成的单分子结的自旋输运性质. 将 AGNRs 电极与分子相邻的末端切割成 ZTGs 以引入磁性. 首先计算了与苯分子和 AGNRs 电极耦合后的 ZTGs 的磁性变化, 这对揭示其在器件自旋输运性质中的作用至关重要. 结果表明, 从 ZTGs 向非磁电极和分子发生了自旋转移导致 ZTGs 的磁性减弱了. 令人出乎意料的是, ZTGs 的剩余磁性仍然贡献了显著的自旋极化电流. 此外, 发现电流的自旋极化方向可以通过改变电极的相对磁化方向来调控, 这可以通过自旋相关的态密度以及透射谱来分析理解.

2 理论模型与计算细节

分子器件的理论模型如图 1 所示. 在这里, 考虑使用两个 AGNRs 电极, 电极与苯分子相连接的部分被切割成 ZTGs. GNRs 的扶手椅形边缘和锯齿形边缘均加氢饱和. 中间苯分子通过 ZTGs 的顶点碳原子与两个电极相连. 分子器件可以被分为三个部分: 左电极、右电极以及由苯分子、两个 ZTGs 和部分 AGNRs 电极组成的中心区域. 中心区域电极的相对磁化方向可设置为平行 (P) 自旋构型或反平行 (AP) 自旋构型. 基于密度泛函理论 (DFT) 和非平衡格林函数方法 (NEGF)^[40], 使用 Quantum-ATK 软件包, 对分子结进行了几何结构优化和电子输运性质计算^[41,42].

在几何结构优化过程中, 每个原子上的残余力均小于 0.05 eV/Å (1 Å = 10⁻¹⁰ m). 结果表明, 由

于空间位阻效应, 苯分子与 ZTGs 的扭转角约为 33°. 在整个计算中, 交换关联泛函选用局域自旋密度近似 (LSDA)^[24,35]. 实空间密度网格设置为 150 Rydberg. k 点在 X, Y, Z 方向上分别取 1, 1, 100. 电子沿 Z 方向进行输运. C 原子采用双 ζ 极化 (DZP) 基组, H 原子采用单 ζ 极化 (SZP) 基组.

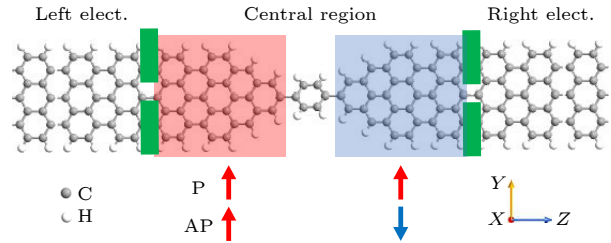


图 1 分子结模型示意图. 分子结由中心苯分子和两个 AGNRs 电极组成, AGNRs 电极与分子相邻的末端被切割成 ZTGs. 红色和蓝色区域可以设置为 P 和 AP 自旋构型

Fig. 1. Schematic of investigated molecular junction consisting of a benzene molecule sandwiched between two AGNRs electrodes. The ends of the AGNRs electrodes adjacent to the benzene molecule are cutting into ZTGs. The red and blue areas can be set to P or AP spin configuration.

施加偏压后, 利用 Landauer-Büttiker 公式^[43]来计算自旋相关的电流:

$$I_{\sigma} = \frac{e}{h} \int T_{\sigma}(E, V) [f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)] dE, \quad (1)$$

式中, $\sigma = \uparrow / \downarrow$ 表示电子的自旋方向 (自旋向上/自旋向下); $\mu_{L/R}$ 分别表示左、右电极的化学势; e 为电子电量; h 为普朗克常量; E 表示电子的能量; V 表示左右电极的电压差; $f(E - \mu_{L/R})$ 是对应左、右电极的费米-狄拉克分布函数. 另外, 用 $T_{\sigma}(E, V)$ 表示自旋相关的透射系数:

$$T_{\sigma}(E, V) = \text{Tr}[\mathbf{\Gamma}_{\sigma}^L(E, V) G_{\sigma}(E, V) \times \mathbf{\Gamma}_{\sigma}^R(E, V) G_{\sigma}^+(E, V)], \quad (2)$$

式中, $\mathbf{\Gamma}_{\sigma}^{L/R}(E, V)$ 是左/右电极与中心区域之间的耦合矩阵. $G_{\sigma}(E, V)$ 和 $G_{\sigma}^+(E, V)$ 分别表示中心区域的推迟和超前格林函数.

3 计算结果与讨论

首先, 研究分子结中 ZTG 和苯分子的电子态. 图 2 给出了零偏压下 ZTG 和苯分子自旋相关的投影态密度 (PDOS). 由图 2(a) 可以清楚地看到, ZTG 的投影态密度在费米能级附近是自旋劈裂的.

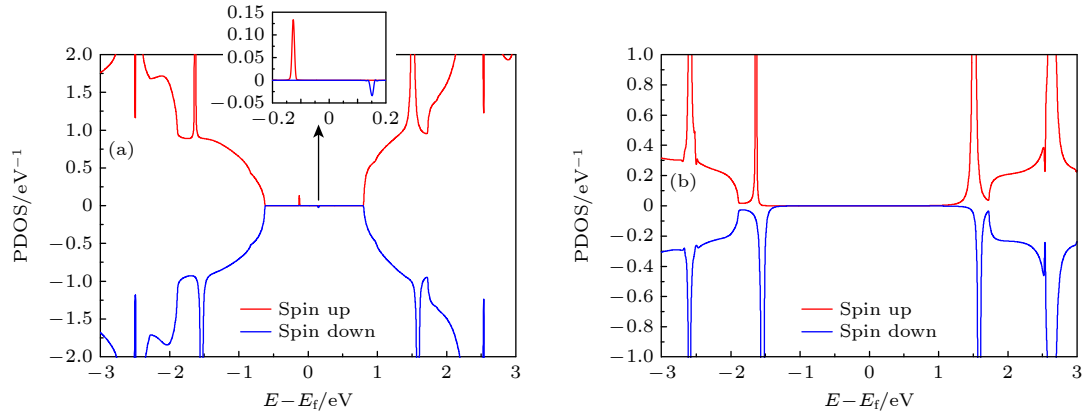


图2 零偏压下, P自旋构型的自旋相关PDOS示意图 (a) 左边 ZTG; (b) 苯分子. 图(a)中箭头指向的是费米能级附近自旋相关PDOS的放大图

Fig. 2. Spin-dependent PDOS in P spin configuration under zero bias voltage: (a) Left ZTG; (b) benzene molecule. The arrow in panel (a) indicates the zoomed-in plots of spin-dependent PDOS near the Fermi energy.

最高占据分子轨道 (HOMO) 自旋向上, 位于费米能级之下 0.13 eV 附近; 而最低未占据轨道 (LUMO) 自旋向下, 位于费米能级之上约 0.15 eV 附近. 两者之间能隙约为 0.28 eV. 通过与先前孤立 ZTG 的研究工作对比^[40], 发现 ZTG 与 AGNRs 以及苯分子耦合后, 其磁性仍然保留. 然而, 耦合作用使 ZTG 的磁性减弱. 从图2可以清楚地看到, 费米能级附近自旋劈裂的 PDOS 峰的峰值明显减小, 且其他远离费米能级的峰几乎是自旋简并的. 在图2(b)中, 还给出了苯分子的 PDOS, 来验证其与 ZTG 的磁近邻效应. 可以明显地看到, 苯分子在费米能级附近没有明显的 PDOS 分布, 且具有一个 2.50 eV 大的能隙. 但发现, 分子轨道在 ± 1.50 eV 左右处出现了轻微的自旋劈裂, 自旋劈裂能量约为 0.10 eV (左) 和 0.07 eV (右). 这说明苯分子在与 ZTG 连接后发生了自旋极化. 因此, 预计该分子结中会出现自旋输运, 需要进一步探究.

为了直观地看到中心区域的磁性, 图3给出了零偏压下 P 和 AP 构型的净自旋密度分布. 净自旋密度定义为每个原子上自旋向上的电子密度和自旋向下的电子密度之差. 对于非磁性中间层的自旋阀, 其 P 和 AP 构型可以通过外加磁场来实现操控^[44]. 从图3中可以看出, 净自旋密度主要分布在 ZTGs 上, 少量分布在与 ZTGs 相连的 AGNRs 上, 且主要来源于 ZTGs 的自旋转移. 更有趣的是, 与其他区域相比, ZTGs 的锯齿形边缘存在更多的净自旋分布. 究其原因, 净自旋密度来自于边缘态, 这与先前关于 ZGNRs 的研究结果一致^[32,33]. 由于 ZTGs 的三角形结构, 两个外边具有相同的自

旋. 这就导致了净自旋的存在, 而内部原子的反铁磁序对净自旋没有贡献^[45]. 此外, 从图3可以清楚地看到, 右电极上的自旋密度在 P 和 AP 构型下是相反的. 这是因为 AP 自旋构型是通过反转 P 自旋构型下右电极的初始磁矩来获得的. 对于当前分子结, 两个 ZTGs 被中间苯分子解耦, AP 自旋构型也是稳定的. 因此, 进一步计算了两种自旋构型中心区域的磁矩. P 自旋构型下的磁矩约为 $2\mu_B$, μ_B 为玻尔磁子. 而 AP 自旋构型下的磁矩为 0. 这也同样反映在净自旋密度分布的结果中, 其中自旋向上的电子主导了 P 自旋构型下的电子性质.

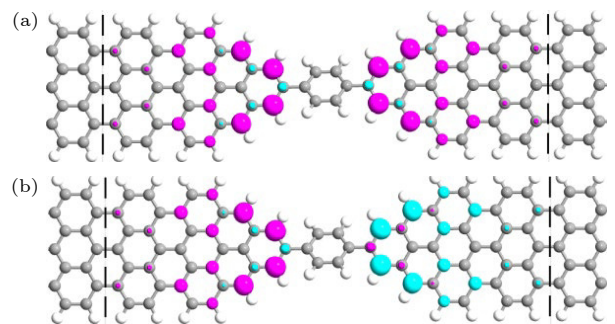


图3 零偏压下, P (a) 和 AP (b) 自旋构型的净自旋密度分布. 洋红色和青色分别表示自旋向上和自旋向下的密度分布. 图中阈值设为 0.02

Fig. 3. The net spin density distribution for the P (a) and AP (b) spin configurations under zero bias voltage. Magenta and cyan colors represent the spin-up and spin-down density distribution, respectively. The isovalue is 0.02.

然后, 重点讨论了器件的输运性质. 图4给出了 P 和 AP 构型下的总电流和自旋相关电流. 由于分子结在 2.0 V 偏压以下几乎不导电, 给出从 2.0 V

开始的电流-电压曲线. 如图 4(a) 所示, P 构型下的总电流在 2.4 V 后随偏压逐渐增大, 在 3.0 V 时达到最大值, 约为 68 nA. 自旋相关电流与总电流具有相同的趋势. 此外, 在计算的偏压范围内, 自旋向上的电流总是大于自旋向下的电流. 其中, 自旋向上的电流在 3.0 V 时取得最大值为 42 nA, 自旋向下的电流也在 3.0 V 时取得最大值为 26 nA. AP 构型下电流的变化趋势也与 P 构型下的类似. 如图 4(b) 所示, AP 构型下总电流在 3.0 V 处取得最大值为 73 nA, 略高于 P 构型的最大电流值. 更有趣的是, 在 AP 构型下, 当电压小于 2.7 V 时, 自旋向上的电流小于自旋向下的电流. 随着偏压的增大, 情况发生了反转. 并且, 在 AP 构型下, 自旋向上和自旋向下电流的最大差值为 32 nA, 这是 P 构型下对应差值的 2 倍.

接下来, 研究电流的自旋极化率 (SP) 和分子结的隧穿磁电阻 (TMR). 图 5(a) 给出了电流的 SP, 定义为

$$SP(V) = [I_{\uparrow}(V) - I_{\downarrow}(V)] / [I_{\uparrow}(V) + I_{\downarrow}(V)] \times 100\%.$$

结果表明, 在 P 自旋构型下, 整个计算偏压范围内的 SP 均为正值, 说明自旋向上的电子在器件自旋输运过程起主导作用. 这一结果与图 3(a) 中 P 自旋构型的净自旋密度分布相对应. 在 P 构型下, SP 在 2.0 V 时取得最大值 90%. 随着偏压的增大, SP 基本呈现一个下降的趋势. 然而在 AP 构型下, 电流的 SP 随着偏压的增大表现出明显的振荡特征, 其最大值为 $\pm 40\%$. 此外, AP 构型的 SP 几乎完全小于 P 构型的 SP. 因此, P 构型的器件可以获得更高、更稳定的自旋极化电流.

分子结的 TMR 计算表达式为

$$TMR(V) = [I_P(V) - I_{AP}(V)] / I_{AP} \times 100\%,$$

其中, $I_P(V)$ 和 $I_{AP}(V)$ 分别为 P 和 AP 构型下的总电流. 如图 5(b) 所示, 当偏压低于 2.6 V 时, TMR 为正值, 且随偏压的增大, TMR 由最初的 53% 逐渐减小. TMR 随偏压减小的情况在先前的工作中已经被广泛报道 [46,47]. 在 2.6—3.0 V 偏压范围内, TMR 发生反转, 变为负值, 且随电压增大而呈现振荡.

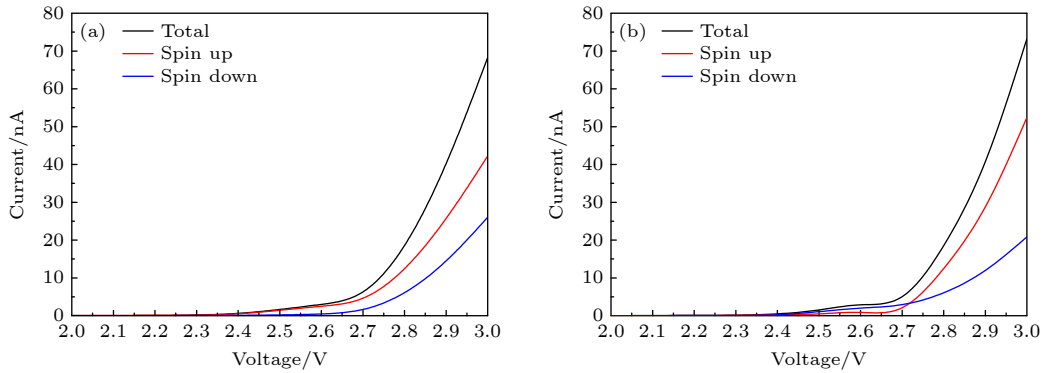


图 4 P (a) 和 AP (b) 构型下分子结总电流以及自旋相关电流的电流-电压曲线图

Fig. 4. Total and spin-dependent current-voltage curves of molecular junction in P (a) and AP (b) spin configurations.

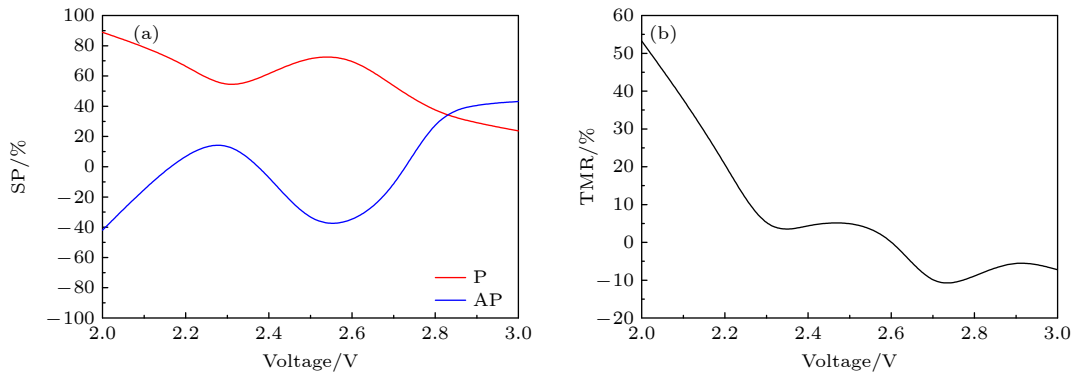


图 5 (a) P 和 AP 构型下电流的 SP 随电压变化曲线; (b) 分子结的 TMR 随电压变化曲线

Fig. 5. (a) Bias-dependent SP of current in P and AP spin configurations; (b) bias-dependent TMR of molecular junction.

为了解释 P 构型下较高的电流 SP 值和分子结的 TMR 效应, 给出了在 2.0 和 3.0 V 偏压下器件的透射谱. 首先, 在图 6(a) 和图 6(b) 中给出了 P 自旋构型下自旋相关的透射谱. 从图 6(a) 中可以清楚地看到, 在 2.0 V 时, 偏压窗内同时存在一个宽的和窄的自旋向上的透射峰. 在宽的自旋向上的透射峰内部存在两个自旋向下的透射峰, 并且自旋向上电子的透射概率明显大于自旋向下电子的透射概率, 这就导致 P 自旋构型下, 电流在 2.0 V 时具有较高的正的 SP 值. 在图 6(b) 中可以

看到, 随着偏压的增大, 偏压窗内自旋向下电子的透射概率迅速接近自旋向上电子的透射概率, 导致在 3.0 V 时电流的 SP 值明显减小. 然后, 在图 6(c) 和图 6(d) 中给出了 AP 自旋构型下自旋相关的透射谱. 从图 6(c) 中可以看到, 在 2.0 V 时, 偏压窗内同时存在一个宽的和窄的自旋向下的透射峰. 同时, 偏压窗内两个自旋向上的透射峰大部分都处在宽的自旋向下的透射峰内部. 因此自旋向下电子的透射概率明显大于自旋向上电子的透射概率, 导致 AP 自旋构型下, 电流在 2.0 V 时具有负

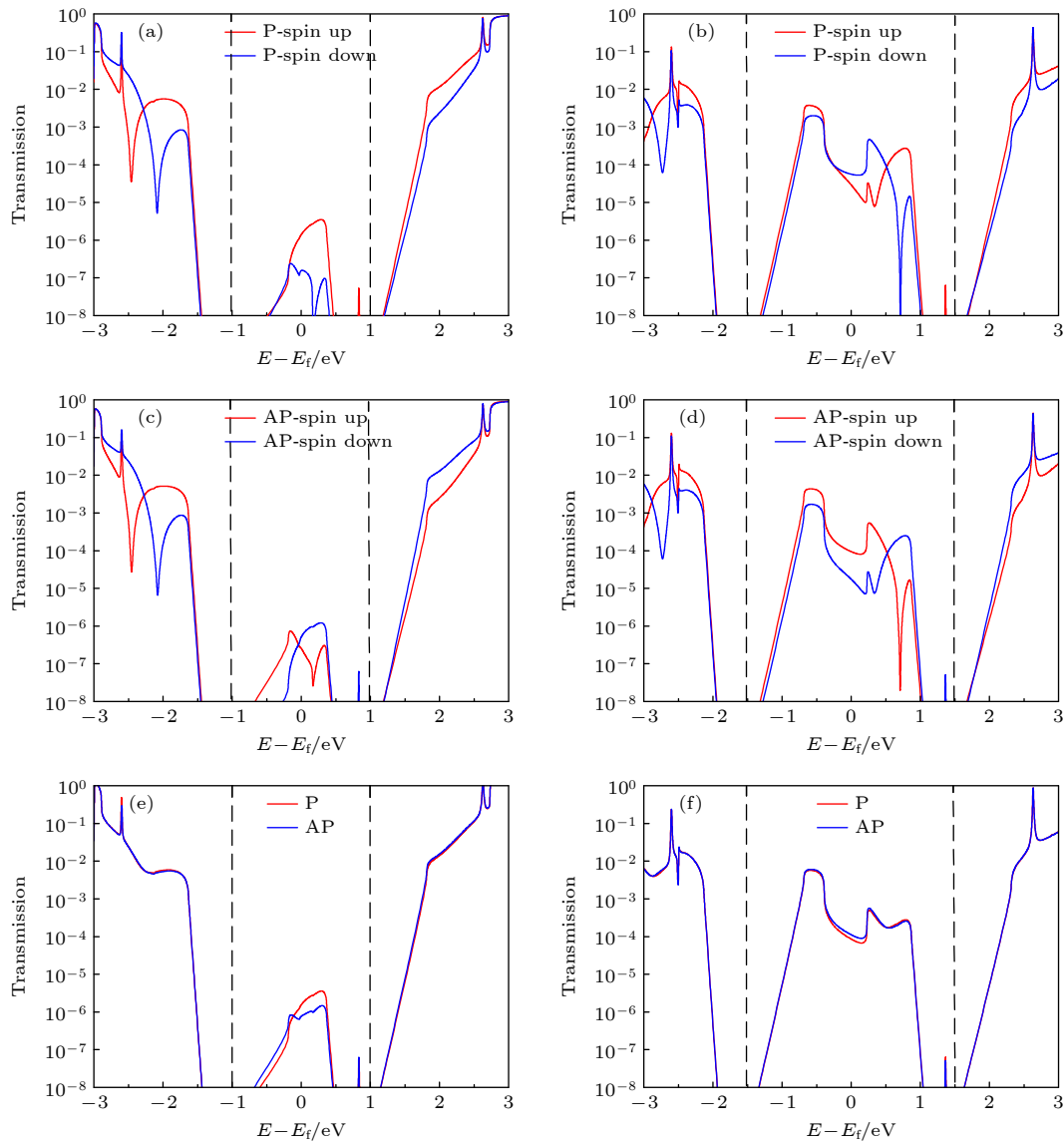


图 6 (a), (b) 2.0 V 和 3.0 V 时 P 构型分子结的自旋相关透射谱; (c), (d) 2.0 V 和 3.0 V 时 AP 构型分子结的自旋相关透射谱; (e), (f) 2.0 V 和 3.0 V 时 P 和 AP 自旋构型分子结的总透射谱. 图中虚线均表示偏压窗

Fig. 6. (a), (b) Spin-dependent transmission spectra of molecular junction in P spin configuration at 2.0 and 3.0 V, respectively; (c), (d) spin-dependent transmission spectra of molecular junction in AP spin configuration at 2.0 and 3.0 V; (e), (f) total transmission spectra of molecular junction in P and AP spin configurations at 2.0 and 3.0 V, respectively. The dashed lines indicate the bias window.

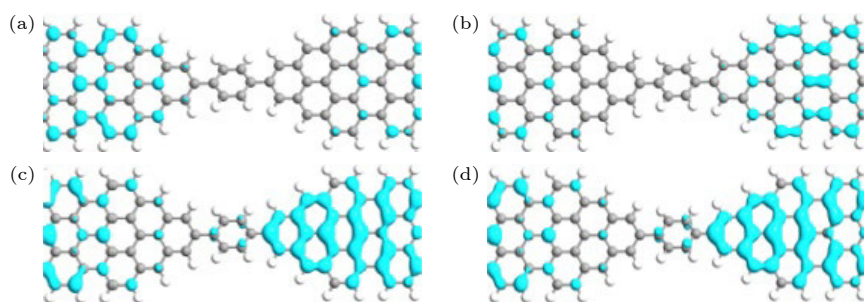


图 7 2.0 V 时 P 构型下, 电子的 LDOS 分布 (a) 能量在 0.3 eV 处自旋向上的电子; (b) 能量在 -0.167 eV 处自旋向下的电子. 3.0 V 时 P 构型下 -0.6 eV 能量处电子的 LDOS 分布 (c) 自旋向上的电子; (d) 自旋向下的电子. 图中阈值均为 0.02

Fig. 7. LDOS of electrons in P spin configuration under 2.0 V: (a) Spin-up electrons at the energy of 0.3 eV; (b) spin-down electrons at the energy of -0.167 eV. LDOS of electrons at the energy of -0.6 eV in P spin configuration under 3.0 V: (c) Spin-up electrons; (d) spin-down electrons. The isovalue is 0.02.

的 SP 值, 相比于 P 自旋构型发生了反转. 在图 6(d) 中可以看到, 随着偏压的增大, 偏压窗内自旋向上电子的透射概率最终反超了自旋向下电子的透射概率, 导致 AP 自旋构型在 3.0 V 时电流的 SP 值变为正的. 并且发现在偏压窗内 AP 自旋构型的透射谱与 P 自旋构型的透射谱形状相近, 但是自旋方向相反. 因此通过将 P 自旋构型转变为 AP 自旋构型, 使右边电极中电子的自旋方向发生了反转, 影响了左边电极电子的隧穿^[48], 最终导致电流的 SP 发生了反转. 这种输运性质的反转不仅可以通过外部磁场来调控, 还可以通过栅压^[49]或者温度来调控^[50].

最后, 计算了 P 和 AP 自旋构型下的总透射谱来解释 TMR 效应, 如图 6(e) 和图 6(f) 所示. 结果表明, 在偏压窗内, 两种自旋构型的总透射谱的形状非常接近. 图 6(e) 给出了 2.0 V 时的总透射谱, 可以看到在偏压窗内, P 自旋构型的透射概率是大于 AP 自旋构型的, 这就有利于在 2.0 V 时形成一个正的 TMR. 然而, 如图 6(f) 所示, 在 3.0 V 时, AP 自旋构型的透射概率高于 P 自旋构型的透射概率, 导致 TMR 反转.

最后, 为了直观地看到每个原子的电子态对 P 自旋构型下自旋输运的贡献, 研究了图 6(a) 和图 6(b) 偏压窗内起主导作用的透射峰所在能量处电子的局域态密度 (LDOS). 如图 7(a) 和图 7(b) 所示, 在 2.0 V 偏压时, 电子的态都分布在电极区域, 这说明两个透射峰都主要是由电极贡献的. 在 0.30 eV 处的自旋向上的透射峰主要由左电极贡献, 而在 -0.17 eV 处, 自旋向下的透射峰主要由右电极贡献. 值得注意的是, 当偏压增加到 3.0 V 时, 中心分子上也出现了电子态的分布, 证明此时透射

峰也有分子轨道的贡献. 因此, 3.0 V 时透射概率增加的原因是分子轨道导致了 LDOS 的离域化. 事实上, LDOS 的离域性越强, 电子从左电极到右电极的自旋极化隧穿就越弱, 导致电流的 SP 和 TMR 衰减.

4 结 论

本文采用 DFT 和 NEGF 相结合的方法研究了苯分子与 AGNRs 电极连接时的自旋输运性质, 提出了一种新的策略向由非磁性电极和中心分子组成的单分子结中引入磁性, 即将两个 AGNRs 电极的扶手椅形边缘部分切割成锯齿形边缘来得到 ZTGs. 对自旋相关的 PDOS 和中心散射区的净自旋密度的分析表明, 由于轨道相互作用, 自旋从 ZTGs 向非磁性的分子和 AGNRs 转移, 导致 ZTGs 的本征磁性减弱. 更为重要的是, ZTGs 上剩余的磁性在分子结中引起了理想的自旋输运性质. 在 P 构型下, 电流实现了接近 90% 的高 SP. 此外, 在 AP 构型下, 电流的 SP 发生了反转. 在此器件中, 可以获得高达 53% 的 TMR, 并且 TMR 的正负可以通过偏压来调控. 这些结果可从透射谱和 LDOS 进一步分析和理解. 这一理论研究结果表明, ZTGs 在分子自旋电子学领域具有广阔的应用前景, 为基于 GNRs 的分子自旋电子器件的设计带来了新的灵感.

参考文献

- [1] Li J, Ding S S, Hu W P 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 067201 (in Chinese) [李婧, 丁帅帅, 胡文平 2022 *物理学报* **71** 067201]
- [2] Jiang X H, Qin S C, Xing Z Y, Zou X Y, Deng Y F, Wang

- W, Wang L 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 127801 (in Chinese) [蒋小红, 秦泗晨, 幸子越, 邹星宇, 邓一帆, 王伟, 王琳 2021 物理学报 **70** 127801]
- [3] Jia C C, Guo X F 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 5642
- [4] Metzger R M 2015 *Chem. Rev.* **115** 5056
- [5] Xiang D, Wang X L, Jia C C, Lee T, Guo X F 2016 *Chem. Rev.* **116** 4318
- [6] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [7] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [8] Tang G P, Zhou J C, Zhang Z H, Deng X Q, Fan Z Q 2013 *Carbon* **60** 94
- [9] Hüser F, Solomon G C 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 214302
- [10] Jia C C, Ma B J, Xin N, Guo X F 2015 *Acc. Chem. Res.* **48** 2565
- [11] Li Q, Duchemin I, Xiong S Y, Solomon G C, Donadio D 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 24636
- [12] Neto A H C, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [13] Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [14] Deng X Q, Zhang Z H, Tang G P, Fan Z Q, Yang C H 2014 *Carbon* **66** 646
- [15] Zeng J, Chen K Q, He J, Zhang X J, Sun C Q 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 25072
- [16] Goto H, Uesugi E, Eguchi R, Fujiwara A, Kubozono Y 2013 *Nano Lett.* **13** 1126
- [17] Owens F J 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 194701
- [18] Ezawa M 2008 *Physica E* **40** 1421
- [19] Ezawa M 2007 *Phys. Rev. B* **76** 245415
- [20] Berger C, Song Z, Li X, Wu X, Brown N, Naud C, Mayou D, Li T, Hass J, Marchenkov A N, Conrad E H, First P N, de Heer W A 2006 *Science* **312** 1191
- [21] Räder H J, Rouhanipour A, Talarico A M, Palermo V, Samori P, Müllen K 2006 *Nat. Mater.* **5** 276
- [22] Saffarzadeh A, Farghadan R 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 023106
- [23] Zou D Q, Cui B, Kong X R, Zhao W K, Zhao J F, Liu D S 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 11292
- [24] Fan Z Q, Xie F, Jiang X W, Wei Z M, Li S S 2016 *Carbon* **110** 200
- [25] Sanvito S 2010 *Nat. Phys.* **6** 562
- [26] Cui X Q, Liu Q, Fan Z Q, Zhang Z H 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 248501 (in Chinese) [崔兴倩, 刘乾, 范志强, 张振华 2020 物理学报 **69** 248501]
- [27] Yao Y X, Wang C Z, Zhang G P, Ji M, Ho K M 2009 *J. Phys. Condens. Matter* **21** 235501
- [28] Zhang G P, Fang X W, Yao Y X, Wang C Z, Ding Z J, Ho K M 2010 *J. Phys. Condens. Matter* **23** 025302
- [29] Candini A, Klyatskaya S, Ruben M, Wernsdorfer W, Affronte M 2011 *Nano Lett.* **11** 2634
- [30] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Nature* **444** 347
- [31] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [32] Kan E, Li Z, Yang J, Hou J G 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 4224
- [33] Zhang J J, Zhang Z H, Tang G P, Deng X Q, Fan Z Q 2014 *Org. Electron.* **15** 1338
- [34] Tang G P, Zhou J C, Zhang Z H, Deng X Q, Fan Z Q 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 023104
- [35] Ling Y C, Ning F, Zhou Y H, Chen K Q 2015 *Org. Electron.* **19** 92
- [36] Sawada K, Ishii F, Saito M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 245426
- [37] Inoue J, Fukui K, Kubo T, Nakazawa S, Sato K, Shiomi D, Morita Y, Yamamoto K, Takui T, Nakasuji K 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 12702
- [38] Ci L, Xu Z, Wang L, Gao W, Feng D, Kelly K F, Yakobson B I, Ajayan P M 2008 *Nano Res.* **1** 116
- [39] Chuvilin A, Meyer J C, Algara-Siller G, Kaiser U 2009 *New J. Phys.* **11** 083019
- [40] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [41] José M S, Emilio A, Julian D G, Alberto G, Javier J, Pablo O, Daniel S P 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2745
- [42] Smidstrup S, Markussen T, Vancraeyveld P, et al. 2020 *J. Phys. Condens. Matter* **32** 015901
- [43] Landauer R 1970 *Philos. Mag.* **21** 863
- [44] Xiong Z H, Wu D, Vardeny Z V, Shi J 2004 *Nature* **427** 821
- [45] He G M, Qiu S, Cui Y J, Yu C J, Miao Y Y, Zhang G P, Ren J F, Wang C K, Hu G C 2019 *J. Mater. Sci.* **54** 5551
- [46] Qiu S, Miao Y Y, Zhang G P, Ren J F, Wang C K, Hu G C 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **479** 247
- [47] Solomon G C, Herrmann C, Hansen T, Mujica V, Ratner M A 2010 *Nat. Chem.* **2** 223
- [48] Szulczewski G 2012 *Top. Curr. Chem.* **312** 275
- [49] Liu Q, Li J J, Wu D, Deng X Q, Zhang Z H, Fan Z Q, Chen K Q 2021 *Phys. Rev. B* **104** 045412
- [50] Zeng Y J, Wu D, Cao X H, Zhou W X, Tang L M, Chen K Q 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1903873

Theoretical study of introducing spin into nonmagnetic graphene-based single-molecule junction by edge modifications^{*}

Qin Zhi-Jie Zhang Hui-Qing Zhang Guang-Ping Ren Jun-Feng
Wang Chuan-Kui Hu Gui-Chao[†] Qiu Shuai[‡]

(School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250358, China)

(Received 23 February 2023; revised manuscript received 7 May 2023)

Abstract

Injecting spins into nonmagnetic molecular devices has attracted much attention in molecular spintronics. Herein, we propose a novel strategy to introduce magnetism into a single benzene molecule coupled with two armchair graphene nanoribbons (AGNR) electrodes, where the ends of two AGNR electrodes are cut into zigzag-edge triangular graphenes (ZTGs). The spin-dependent transport properties of the molecular junction are investigated by using the density functional theory (DFT) combined with the non-equilibrium Green's function (NEGF) method. The analyses of the spin-dependent projected density of states and the net spin density distribution of the scattering region reveal that the intrinsic magnetism of the ZTGs is weakened, owing to spin transfer from ZTGs to AGNR electrodes and the benzene molecule. More interestingly, the attenuated intrinsic magnetism of the ZTGs can still contribute to a significant spin transport of the molecular junction. Transport calculations show that in the parallel spin configuration, a large spin polarization of nearly 90% current is obtained. However, the spin polarization of current is reversed in antiparallel spin configuration. Positive or negative tunneling magnetoresistance (TMR) can be modulated by bias voltage. A TMR up to 53% is obtained in the device. The results are further analyzed from the transmission spectra and local density of states. This work presents a promising potential applications of the ZTGs in the field of molecular spintronics, which can contribute to the design of graphene nanoribbons based molecular spintronic devices.

Keywords: molecular spintronics, spin transport, single-molecule junctions, zigzag-edge triangular graphene

PACS: 85.75.-d, 72.25.-b, 85.65.+h

DOI: 10.7498/aps.72.20230267

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12204281, 11974215, 21933002) and the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2022QA068).

[†] Corresponding author. E-mail: hgc@sdsu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: shuaiqiu@sdsu.edu.cn

通过边缘修饰在非磁性石墨烯基单分子结中引入自旋的理论研究

秦志杰 张惠晴 张广平 任俊峰 王传奎 胡贵超 邱帅

Theoretical study of introducing spin into nonmagnetic graphene-based single-molecule junction by edge modifications

Qin Zhi-Jie Zhang Hui-Qing Zhang Guang-Ping Ren Jun-Feng Wang Chuan-Kui Hu Gui-Chao Qiu Shuai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 138504 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230267

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230267>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧气分子吸附对单蒽分子器件自旋输运性质调控

Effects of oxygen adsorption on spin transport properties of single anthracene molecular devices

物理学报. 2020, 69(24): 248501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201028>

不同方向局域交换场对锡烯自旋输运的影响

Effects of local exchange field in different directions on spin transport of stanene

物理学报. 2022, 71(14): 147201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220277>

三角形结构中磁涡旋自旋波模式的研究

Study of magnetic vortex spin wave mode in triangular structures

物理学报. 2022, 71(19): 194703 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221128>

氮化硼纳米带功能化碳纳米管的热自旋输运性质

Thermal spin transport properties in a hybrid structure of single-walled carbon nanotubes and zigzag-edge boron nitride nanoribbons

物理学报. 2019, 68(5): 057301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181968>

石墨烯纳米片大自旋特性第一性原理研究

First-principles study of graphene nanoflakes with large spin property

物理学报. 2018, 67(18): 187102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180867>

蒽二噻吩分子连接铁磁锯齿边碳化硅纳米带的巨幅度自旋整流

Giant rectification of ferromagnetic zigzag SiC nanoribbons connecting anthradithiophene molecules

物理学报. 2022, 71(7): 078501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212193>